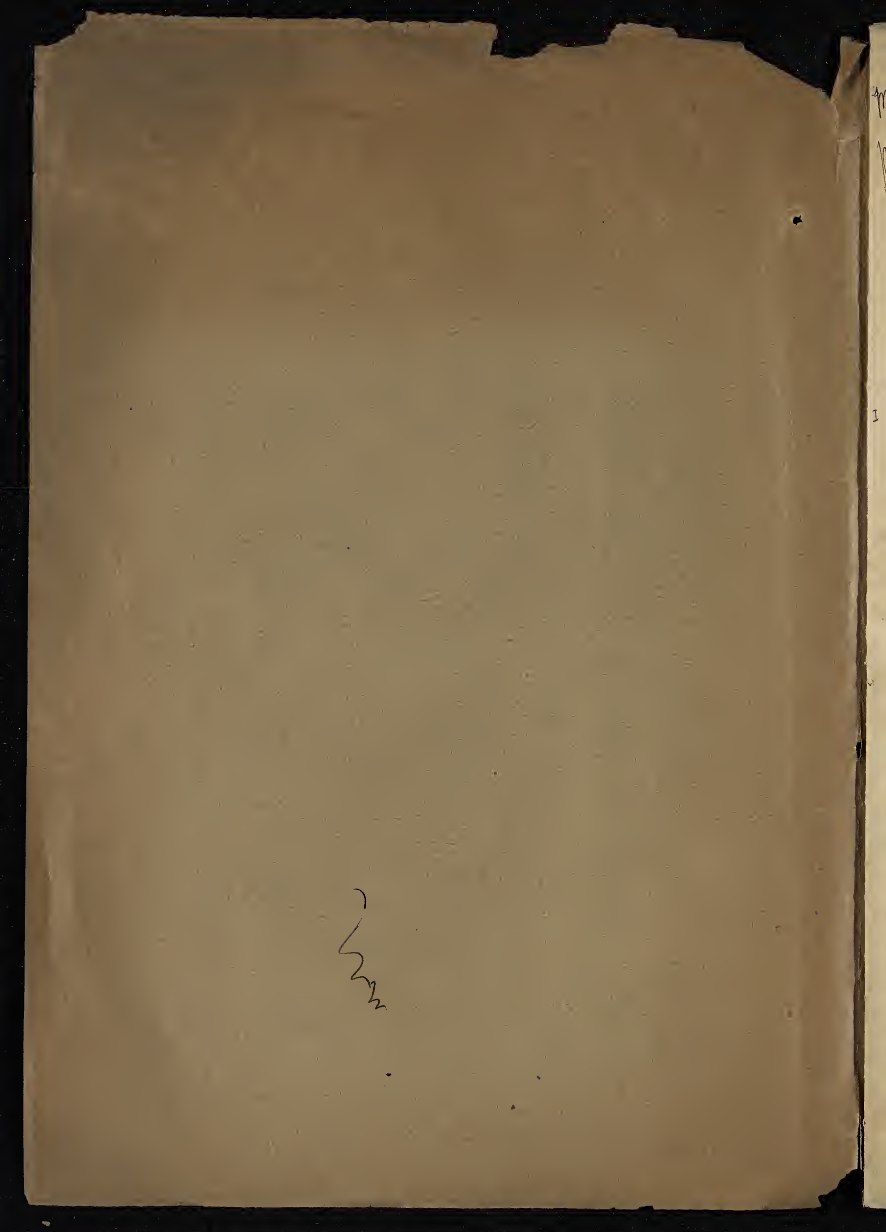
Prix Flon 1913 (3)



Mémoire présenté pour le prix Flon (1913)

Jean Pougnet pharmacien
Licencié ès Sciences à Beaulieu (Corrèze)

Utilisation des rayons ultraviolets en pharmacie chimique et en chimie végétale.

I. Obtention rapide et avantageuse de la Terpine par les ultraviolets

II. Action des ultraviolets sur l'eau de laurier-cerise.

III Méthode rapide pour caractériser la présence dans les végétaux de glucosides dont le dédoublement fournit un produit odorant.

I Préparation rapide de la terpine. — La lumière étant un des facteurs qui entrent en jeu pour la formation de la terpine, j'ai essayé si les rayons ultraviolets permettraient d'obtenir dans de meilleures conditions cet hydrate de térébenthène.

J'avais en effet remarqué, dans des expériences qui datent déjà de 3 ans[1], que les vitesses de réaction étaient considérablement accélérées par ces radiations.

Les divers mélanges indiqués pour l'obtention de la terpine ont été soigneusement étudiés et je me suis enfin arrêté au mélange classique : (4p. essence de térébenthine, 3p. alcool à 80°, 1p. NO^3H.) comme donnant les meilleurs résultats avec les ultraviolets.

Le mode opératoire est le même que celui dont je me suis toujours servi dans mes précédentes recherches[2] :

Les liquides étaient placés dans des vases en quartz dont le bouchon était traversé par un long tube de verre qui servait de réfrigérant ; le tout était exposé sous le brûleur d'une lampe en quartz à vapeurs de mercure

(1) Jal de Pharm. et de Chimie 16 Xbre 1910

(2) Comptes rendus Acad. des Sciences 19 7bre 1910 et 1er mai 1911
Congrès de Dijon de l'A.F.A.S 1911
— de Nîmes — — 1912

fonctionnant sous 110 volts et 4 ampères.

La liqueur devenait rapidement jaune, puis brune et laissait déposer des cristaux de terpines après un temps d'irradiation variant avec les distances des tubes au brûleur :

après 11 heures, à 20 centimètres du brûleur.
— 8 — à 15 — — —.
— 5 — à 10 — — —

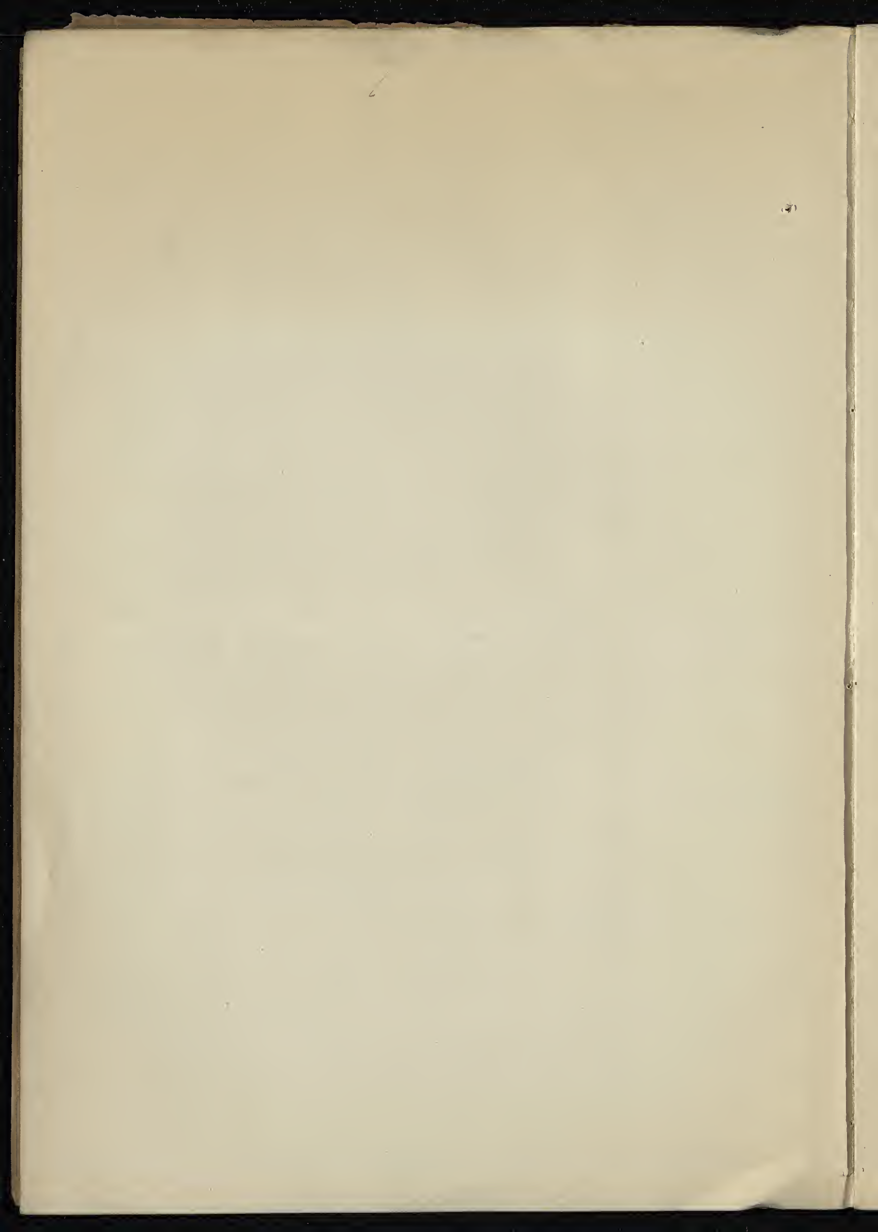
Si l'on s'approche davantage de la source d'ultraviolet, le mélange reçoit les radiations de plus courte longueur d'onde de l'ultraviolet extrême ($0^{\mu}{,}2 > \lambda > 0^{\mu}{,}1$) et il prend feu instantanément et se résinifie en dégageant des torrents de vapeurs rutilantes.

Les radiations les plus favorables à la formation de la terpine sont celles de l'ultraviolet moyen. ($0^{\mu}{,}3 > \lambda > 0^{\mu}{,}2$).

En ayant soin de retirer de temps en temps les cristaux formés, le rendement est meilleur et, à la fin de l'opération, en neutralisant par la soude, il se dépose encore une petite quantité de terpine.

Conclusions. — Cette méthode est non seulement <u>extrêmement rapide</u> mais encore d'un <u>rendement considérable</u> : En opérant sur <u>80 gr. du mélange</u> térébenthine, alcool, NO^3H, j'ai pu obtenir <u>68 gr. de terpine</u> brute ~~en~~ gros cristaux. Je suis persuadé qu'on pourrait arriver, avec une mise au point, à un rendement théorique.

Ces expériences montrent de plus que l'action de la lumière est réelle dans la formation de la terpine, ce qui était contesté par quelques auteurs.



II/ Action des rayons ultraviolets sur l'eau de laurier-cerise.. –

Depuis longtemps on avait remarqué que l'eau de laurier-cerise s'altérait à la longue et perdait de son acide cyanhydrique. Plus récemment, Astruc et Lenormand ont étudié la variation du titre de cette eau, et ces deux auteurs, en concluant dans le même sens, font remarquer que la lumière intervient pour une grande part dans ce phénomène.

A la suite de ces recherches, j'ai entrepris une étude méthodique de l'action des diverses régions du spectre solaire sur l'eau de laurier-cerise, dans le but de chercher quelles radiations étaient les plus actives.

Sont-ce les rayons calorifiques ou les rayons lumineux? et, dans ce dernier cas, quels rayons lumineux?

Pour sélectionner les diverses radiations j'ai utilisé des écrans en forme de prisme triangulaire dont toutes les faces, sauf A.B.C.D, sont constituées par de doubles lames de verre entre lesquelles on peut verser les solutions colorées.

Je me suis servi des solutions suivantes pour colorer les écrans:

A/ Solution d'iode dans CS^2 qui intercepte la plus grande partie des rayons lumineux et laisse passer les rayons calorifiques.

B. Solution de bichromate de potassium qui arrête les rayons les plus réfrangibles.

C. Solution de SO^4Cu ammoniacale qui retient les rayons jaunes et rouges.

D. Solution avec hélianthine 2 gr., érythrosine 3 gr., dans eau distillée 1000. (dont la teinte est la meilleure pour la conservation de l'eau de laurier-cerise)

J'ai utilisé aussi les solutions employées par M. Ciamician de Bologne pour ses études célèbres de l'action de la lumière sur les végétaux:

E Solution de fluorescéine, pour les rayons rouges
F Solution de violet de gentiane, pour les rayons violets
G Solution de chlorure de cobalt pour les rayons bleus.

Si on expose l'eau de laurier cerise à l'abri de l'écran préparé avec la solution A, elle ne recevra que les rayons calorifiques avec une faible portion des rayons lumineux.

De temps en temps, on titre cette eau de laurier cerise abritée par l'écran, (un échantillon était placé en vase ouvert, un autre dans un flacon bouché et plein.)

Parallèlement, on dose HCN dans un échantillon exposé directement à la lumière solaire.

On obtient les résultats suivants, pour une eau du Codex. (100 milligr. HCN. pour 100 gr.).

	Durées d'exposition.	Titres des échantillons exposés sous l'écran A	Pertes pour %	Titres des échantillons exposés direct^t à la lumière	Pertes pour %
En flacons blancs bouchés et pleins	titre primitif	100		100	
	après 1 jour	100	0	100	0
	– 8 jours	99.2	0.8	97.4	2.6
	– 15 jours	98.3	1.7	95.5	4.5
	– un mois	97.1	2.9	93.3	6,7
	– 3 mois	96,1	3,9	91.7	8,3
En vases ouverts	titre primitif	100		100	
	après 1 jour	100	0	95.8	4.2
	– 8 jours	97.2	1,8	74.8	25.2
	– 15 jours	95.3	4.7	46.2	53.8
	– un mois	92.8	7.2	28.9	71.1
	– trois mois	89,6	10.4	6.4	93.6

Les chiffres trouvés permettent de conclure que les rayons lumineux ont une action beaucoup plus puissante que les rayons calorifiques. On remarque, en outre, que la déperdition est plus rapide en vase ouvert qu'en vase fermé et plein

Les radiations lumineuses sont donc celles qui agissent, mais quelle est la portion du spectre la plus active ?

En sélectionnant les radiations du spectre solaire au moyen des écrans colorés par les solutions indiquées (B. C. D. E, F. G) on observe, soit directement, soit par élimination, que l'abaissement du titre, insignifiant dans le rouge et dans l'orangé, devient plus sensible dans le jaune, puis dans le bleu, et considérable dans le violet.

J'ai pensé que la répétition des tableaux de dosages, pour chaque cas, serait fastidieuse.

Action des ultraviolets. — La marche des expériences m'a naturellement amené à essayer l'action des rayons ultraviolets.

La source ultraviolette et la façon d'opérer sont les mêmes que ceux que j'ai indiqués plus haut pour la terpine. Les échantillons d'eau de laurier cerise étaient exposés à 20 centim/ du brûleur en vase ouvert et dans des vases en quartz bouchés. (En se plaçant à cette distance du brûleur, on perd une grande partie des radiations les plus actives (absorbées par l'air) - mais on évite l'objection qui pourrait accuser la chaleur de la lampe d'intervenir dans le phénomène.

Chaque fois je dosais HCN libre et HCN total, ce dernier par le procédé Denigès et l'acide libre en précipitant par une quantité connue de NO^3Ag et titrant l'excès par le sulfocyanure d'ammonium (1)

En opérant sur une eau titrant 108 millig. d'HCN par 100 gr j'ai obtenu les résultats suivants : (Voir Tableau ci-après)

Les rayons ultraviolets abaissent donc rapidement le titre de l'eau de laurier-cerise qui tombe à zéro après quelques heures d'exposition en vase ouvert et après 3 jours en vase fermé.

J'ai remarqué aussi que, si l'on soustrait à l'action des ultraviolets une eau de laur. cerise irradiée pendant un seul jour, le phénomène se continue seul, comme s'il suffisait de l'amorcer mais la déperdition en HCN se fait moins vite.

(1) Méthode Myttenaere. -

Tableau des titrages de l'eau de laurier cerise exposée aux ultraviolets

	Durées d'exposition	Titrages d'HCN total pour %	Pertes %	Titrages d'HCN libre pour %
En vase ouvert	titre primitif	108 mgr		0gr 026
	après 1 heure	89.1	17.5	0.017
	– 2 heures	75.6	30.0	0.0118
	– 3 heures	62.1	42.5	0.0072
	– 4 heures	47.2	56.2	0.0033
	– 5 heures	18.9	82.5	0.00
	– 6. heures	14.3	86.7	
	– 7 heures	10.8	90.0	
	– 16 heures	0,0	100..	
En vase fermé	après 2 heures	97.1	10.09	0,0229
	– 4 heures	83.7	22.5	0.0221
	– 5 heures	75.3	30.2	0.0212
	– 6 heures	69.2	35.9	0.0205
	– 7 heures	63.6	40.1	0.0193
	– 26 heures	19.1	82.3	0,00
	– 27 heures	17.9	83.4	
	– 28 heures	16.8	84.4	
	– 63 heures	0.0		

L'acide libre a complètement disparu après 5 heures d'irradiation en vase ouvert et 16 heures en vase fermé. La combinaison HCN – aldéhyde benzoïque a été facilitée par les rayons ultraviolets.(1)

D'après M. de Myttenaere le rapport $\frac{\text{HCN libre}}{\text{HCN total}}$ est de 1 à 5 pour l'eau de laurier-cerise, soit 0,20 centigr. HCN libre par litre d'eau de laurier cerise du Codex.

A partir du moment où il n'existe plus d'HCN libre dans l'eau de laurier cerise, on remarque que le titre diminue bien plus lentement.

On observe, en outre, la formation d'un précipité blanc adhérent aux parois des tubes en quartz contenant l'eau de laurier cerise et sur la face opposée à la lumière ultraviolette. La trop petite quantité de cette substance ne m'a pas permis de la caractériser. Mais elle pourrait être un produit de polymérisation de C^6H^5-CHO ou de la combinaison HCN, C^6H^5CHO

—

(1) Cette accélération de la formation des produits d'addition HCN + aldéhydes et cétones par les ultraviolets est générale. Je publierai sous peu une Note à ce sujet.

Conclusions. — De ces quelques recherches on peut conclure que la lumière a une action marquée sur l'eau de laurier cerise et que cette action est particulièrement intense dans la région violette et ultraviolette du spectre solaire.

Dans la pratique, il faudra donc soustraire cette eau à ces causes d'altération en la conservant dans des flacons pleins, bien bouchés et en verre teinté rouge orangé (teinte de la solution D, pour écrans.)

D'une manière plus générale, on voit que ces radiations spéciales, nouvellement étudiées, et dont les actions sont extrêmement variées et extrêmement profondes, pourraient être utilisées dans la pratique pharmaceutique.

III — Méthode rapide pour déceler la présence, dans les végétaux, de glucosides dont le dédoublement fournit un produit odorant

Si on soumet aux rayons ultraviolets :

a les plantes à coumarine(1) (mélilotus off., asperula odorata, anthoxanthum odoratum etc.)

b les plantes à glucosides cyanhydriques(1) (laurier cerise, sorgho, Trifolium repens, cotoneaster etc)

c les plantes à essences sulfurées(1) (moutarde, cresson, raifort, cochlearia etc.)

on perçoit au bout d'un temps variable, mais toujours très court (quelques minutes) l'odeur caractéristique de coumarine, d'HCN, d'essence sulfurée

Pour la vanille, le phénomène est plus intéressant encore, car les ultraviolets permettent d'obtenir l'odeur de vanille même avec une gousse complètement verte, ce que n'avait pu obtenir M. Heckel par l'action du gel et des anesthésiques.

(1) Comptes rendus Acad. des Sciences 7bre 1910
(2) — — — — 1er mai 1911

Un examen microchimique des coupes de ces plantes m'a permis de constater que la plasmolyse est accomplie et la cellule tuée, alors que les ferments résistent encore et poursuivent leur action sur les glucosides présents.

